



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT

Institut Des Sciences Et Technologies

Département Des Sciences De La Matière

Mémoire

Présenté pour obtenir
LE DIPLOME DE MASTER

Filière : Physique

Spécialité : Nano-Physique

Par

Monsieur. SOUNA HAMZA

Thème

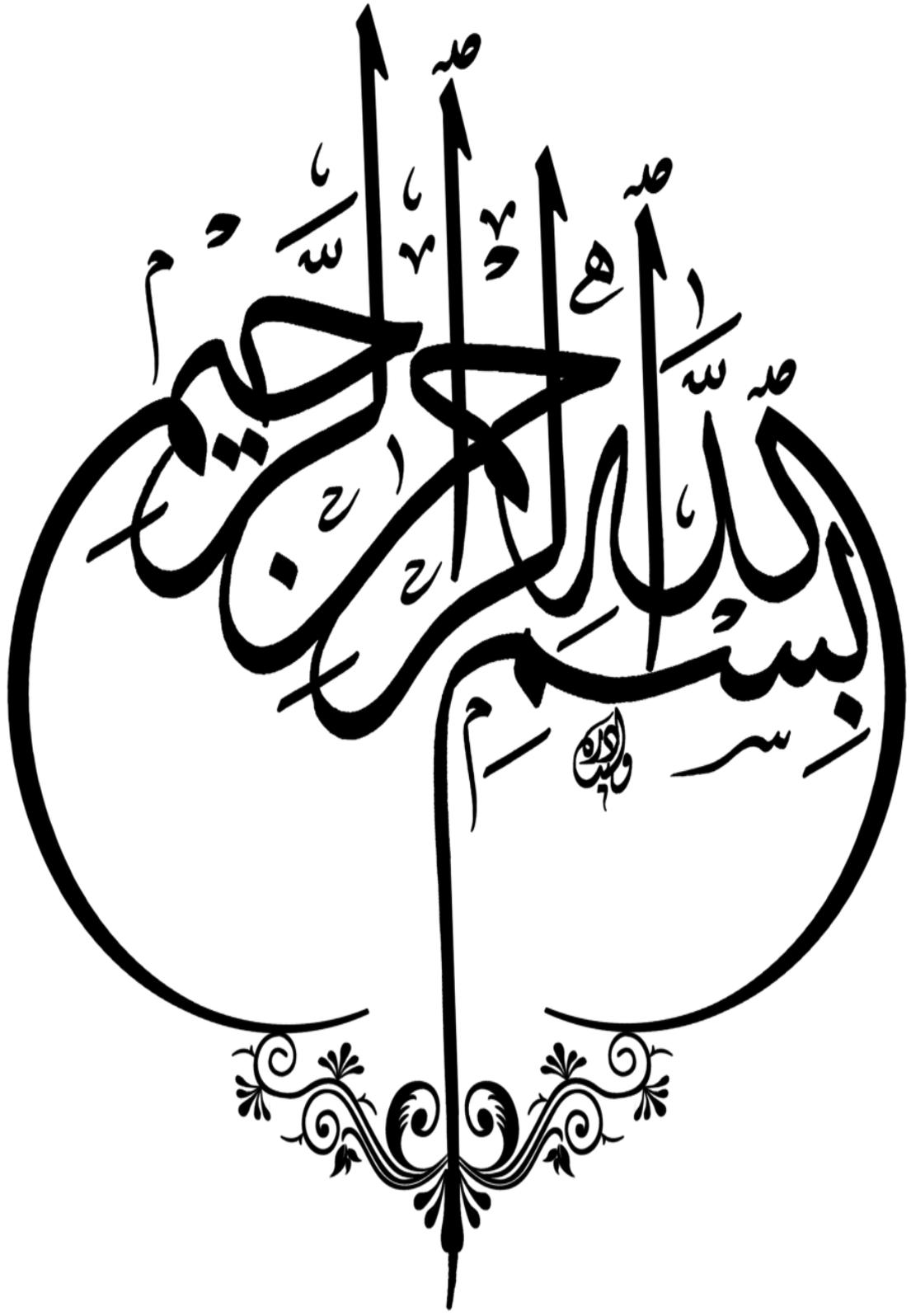
Etude du premier principe des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques d'un composé heusler:
 Co_2MnAl

Soutenu le : .../.../2020

Devant le jury :

Qualité	Nom et prénom	Grade	Etablissement de rattachement
Président	M. HADJ ZOBIR Miloud	MAA	Centre Universitaire de Tissemsilt
Encadreur	M. BOUCHARAF Mohamed	MCB	Université de Média
Examineur	M ^{me} . BOUDIA Kaltouma	MCA	Centre Universitaire de Tissemsilt

Année Universitaire 2019/2020



Remerciements

Je remercie en premier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

*J'exprime ma gratitude remerciement à mon encadreur Monsieur **BOUCHAREF MOHAMMED** maître de conférence classe B en physique à l'université de Médéa, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire, et surtout pour l'encouragement moral qui m'a aidé très beaucoup.*

*J'adresse mes sincères remerciements aux Jury à accepter pour participer à la discussion de mon travail plus précisément Monsieur **HADJ ZOBIR MILOUD** « Président » de Jury et M^{me}. **BOUDIA Kaltouma** « Examineurs ».*

Je suis très reconnaissant à mes parents mes sœurs et frères a m'a donné le courage pour y accéder à cette étape, Ne pas oublier de mentionner mes amis, mes collègues et tous les enseignants de département de physique.

Dédicace

Je dédie ce travail :

- *A mes chers parents.*
- *A mes chères sœurs et mes chers frères*
- *A toute ma famille.*
- *A toutes mes amies.*
- *A tous les élèves, les enseignants, les administrateurs et tous les employeurs de lycée Ahmed Hadhri à Draa Essemar-Médéa.*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.*
- *A tous qui lira ce mémoire un jour.*

HAMZA

Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicaces.....	ii
Sommaire	iii
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux	vii
Nomenclature	viii
Introduction générale	01

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction	03
I.2. Equation de Schrödinger	04
I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer	06
I.4.L'approche de Hartree	06
I.5.L'approximation de Hartree-Fock	08
I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité	09
I.6.1. Approche de Thomas et Fermi.....	10
I.6.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
Théorème 1	11
Théorème 2	11

I.6.3. Les équations de Kohn-Sham	12
I.7. La fonctionnelle d'échange-corrélation	13
I.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)	14
I.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.8. La méthode de calcul utilisé FP-LMTO	16
I.8.1. Introduction	16
I.8.2. L'approximation Muffin-Tin (MT)	16
I.8.3. Instruction de base	17
I.8.3.1. Fonction de base	18
I.8.4. Sphères Muffin-Tin	19
I.9. Le code de calcul Mstudio Mindlab	21

Chapitre II : Généralités sur Les Heuslers :

II.1. Introduction	23
II.2. L'électronique de spin	24
II.2.1. Introduction	24
II.2.2. Définition	24
II.2.3. Développement	25
II.3. Nomenclature des alliages Heusler	28
II.3.1. Alliages semi-Heusler	28
II.3.2. Alliage Heusler	28
II.3.3. Les alliages d'inverses Heusler	29
II.4. La Structure Cristalline	30

II.4.1. Les Heusler	30
II.4.2. Les semi Heusler	32
II.4.3. L'inverse Heusler.....	34
II.4.4. Les Heuslers quaternaires	35
II.4. Règle de Slater-Pauling :.....	37

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	39
III.2. Résultats et discussions	40
III.2.1. Détails des calculs	40
III.2.2. La structure cristalline du composé Co_2MnAl	41
III.2.3. Les propriétés structurales du composés Co_2MnAl	43
III.2.3.1. Détermination des paramètres structuraux.....	43
III.2.3.2. La stabilité structurale du composé Co_2MnAl ...	45
III.2.4. Les propriétés électroniques du composé Co_2MnAl	47
III.2.4.1. La structure de bande	47
III.2.4.2. La densité d'états électronique (DOS)	52
III.2.5. Les propriétés magnétiques du composé Co_2MnAl	54
III.2.5.1. Polarisation de spin	56
Conclusion générale	57
Résumé	59
Références	61

Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	La résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent	13
I.2	Potentiel Muffin-Tin	17
I.3	Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab <i>structure de type CsCl</i>	21
II.1	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle	26
II.2	Principe de la TMR pour un jonction magnétique tunnel	27
II.3	Structure de type CsCl	31
II.4	Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers.	32
II.5	Structure de semi-Heusler	33
II.6	Alliages Heusler à base de Mn ₂ (régulière et inverse)	35
II.7	Structure de l'alliage Heusler quaternaire (LiMgPdSn)	35
II.8	Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition 3d et leurs alliages	37
III.1	la structure cristalline des composés <i>Co₂MnAl</i>	42
III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume entre les deux phases Cu ₂ MnAl (heusler) et Hg ₂ MnAl (inverse heusler) avec et sans spin polarisé pour le composé Co ₂ MnAl.	45
III.3	Première zone de Brillouin d'un réseau cfc	48
III.4	La structure de la bande de <i>Co₂MnAl</i> dans le cas spin up	49
III.5	La structure de la bande de <i>Co₂MnAl</i> dans le cas spin down	50
III.6	La densité d'états totale et partielle de <i>Co₂MnAl</i>	53

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
II.1	<i>Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler</i>	29
II.2	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$	34
II.3	Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires $XX'YZ$	36
III.1	RMT des différents sites atomiques donnés en u.a, les k points et les énergies de coupure	40
III.2	Les valeurs de paramètre de maille $a(A^\circ)$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E(\text{Ry})$	46
III.3	le Moments magnétiques totale et partiels du composé CO_2MnAl	55

Nomenclature :

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density functional theory</i>).
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation du gradient généralisé
FP-LMTO	La méthode de full potential-linearized muffin tin orbitals
E_f	Niveau de Fermi (<i>Fermi level</i>).
a_0	Paramètre de maille (<i>Lattice parameter</i>).
DOS	Densité d'états (<i>Density of States</i>).
B	Module de compressibilité (<i>Bulk modulus</i>).
B'	Le dérivé de module de compressibilité

Introduction générale

Durant les dernières décennies, l'électronique a connu un grand développement. Ou il repose sur une propriété principale de l'électron basé sur l'exploitation des charges électriques contrôlant ainsi le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous.

En effet, la spintronique (électronique de spin), a largement attiré l'attention récemment. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. [1]

Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines [1] de vie est liée à l'utilisation appropriée des matériaux, donc on a besoin de crée un champ spécialisé à l'étude par la caractérisation et la modélisation de ses matériaux, ce qu'appelé la physique du solide.

Il existe un grand nombre des matériaux avec des propriétés et des comportements divers selon la nature et les conditions ou il existe.

Parmi les matériaux et les alliages, il existe une très importante classe : c'est des alliages heusler (découvert par Fritz Heusler En 1903) parmi ces alliages, il existe une catégorie qui comprend plus de 1000 composé. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance, et depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage NiMnSb par De Groot et *al.* En 1983, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à

la fois théoriques et expérimentaux. Plusieurs alliages heusler ont été ensuite prédits par des déférentes calculs tels que les alliages qui contiennent le Cobalt (Co) et qui sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique en raison de leur haute température de Curie. [2]

Dans ce travaille nous allons effectuer un Calcul de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composés heusler Co_2MnAl en utilisant la méthode full potential-linearized muffin tin orbitals (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code LMTART . Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suivie :

✓ Le chapitre I concerne le fondement théorique, il présente la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn et les équations de Schrödinger et Kohn et Sham le calcul de l'énergie d'échange-corrélation, ainsi que ces différentes approximations telles que la LDA, la GGA, Born-oppenheimer, Hartree-Fock.

✓ Dans le deuxième chapitre on présente quelques généralités sur les heusler et les semi heusler tell que les déférentes types des heusler et leurs structures cristallines

✓ Dans le chapitre III, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques respectivement de composé Co_2MnAl .

Enfin, nous terminons tous les étapes de notre travail par une conclusion générale qui résumé les résultats.

Chapitre I :
Théorie de la
fonctionnelle de la
densité (DFT)

I.1. Introduction :

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ du physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer) [3].

Les méthodes de type ab-initio sont basées sur la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation... [4].

La résolution de l'équation de *Schrödinger* multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations [4].

Dans ce chapitre, nous allons exposer la méthode DFT utilisée pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* avec ces différents niveaux d'approximation qui nous aident à traiter des systèmes complexes.

I.2. Equation de Schrödinger :

L'équation de *Schrödinger* est une équation qui représente un solide (noyaux + électrons) dans un système quantique.

Le point de départ pour étudier les propriétés des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de *Schrödinger* [4]. Pour un système à N électrons et M noyaux l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps (stationnaire), s'écrit sous la forme : [4]

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

E: est l'énergie totale de système.

Ψ : est la fonction d'onde Independent de temps.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N\alpha}) \quad (\text{I.2})$$

\vec{r}_i $i=1 \dots N_e$ se sont les coordonnées des électrons.

\vec{R}_α $\alpha=1 \dots N_\alpha$ se sont les coordonnées des noyaux.

H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{I.3})$$

Où

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \Delta_i \quad (\text{I.4})$$

m: La masse d'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_{e\alpha} = \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha}^{N\alpha} \Delta_{\alpha} \quad (\text{I.5})$$

M_{α} : La masse du noyau.

3- L'énergie d'interaction électrons-électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

4- L'énergie d'interaction noyaux-noyaux :

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\alpha \neq \beta}^n \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (\text{I.7})$$

5- L'énergie d'interaction électrons-noyaux :

$$V_{en} = - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I.8})$$

La résolution de l'équation de *Schrödinger* est extrêmement difficile car elle contient N+M corps avec 3 positions dans l'espace de chaque corps. Donc il s'agit de suivre certaines approximations pour obtenir la solution. L'approximation qui constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statique est l'approximation adiabatique de *Born-Oppenheimer*. [4]

I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer

Du fait de la complexité de l'Hamiltonien H qui est fonction des coordonnées électroniques et nucléaires, la résolution de l'équation de Schrödinger s'avère être une tâche extrêmement complexe. Pour cette raison, on fait appel à l'approximation de Born- Oppenheimer qui est aussi appelée l'approximation adiabatique qui permet d'étudier séparément les mouvements électroniques et nucléaires, en négligeant l'effet du déplacement des noyaux. Ceci est justifié par le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. De là, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie de répulsion entre noyaux peut être considérée comme étant constante. Ainsi l'Hamiltonien du système dans l'équation (I.3) s'écrit de la forme :

$$H = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (\text{I.9})$$

La complexité du problème est réduite, mais la solution de l'équation (I.1) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème. [5]

I.4.L'approche de Hartree :

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono électronique. Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans

l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit : [6]

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.10})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) + V_{eff}(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{I.11})$$

Dans ce qui suit les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. [6]

Dans l'équation I.11 le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation I.11 a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (\text{I.12})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (\text{I.13})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I.14})$$

Il est important de signaler que le terme (I.12) est à un seul centre, en \mathbf{r} , alors que (I.13) est à deux centres, en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes. [6]

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation I.11 permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}) \star \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

La relation « densité-potentiel » est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0 \quad (\text{I.16})$$

Où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique. [6]

I.5.L'approximation de Hartree-Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime

l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{I.17})$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b. $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin $\frac{1}{2}$) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac. [6]

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. [6]

I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) représente l'une des plus performantes méthodes pour le calcul des propriétés de la matière, elle est une théorie quantique connue pour sa haute précision dans le calcul des structures électroniques et magnétiques des matériaux son concept de base est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité de charge électronique, ceci permettra de contourner le problème d'une fonction d'onde à N-électrons [7].

Les premières idées de la DFT furent introduites dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927 puis amélioré par Dirac (1930). Notons cependant

que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des deux théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [7].

I.6.1. Approche de Thomas et Fermi :

Dans le modèle de Thomas et Fermi, un système dont la densité électronique n'est uniforme, mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique évoluant dans un potentiel effectif $v_{eff}(\vec{r})$, donné par l'équation suivante :

$$V_x(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{I.18})$$

Le modèle de Thomas et Fermi, constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{I.19})$$

Le premier représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électrique $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron. [8]

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonction erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte

des effets d'échange et corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apportée une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité [8].

I.6.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par *Tomas et Fermi* par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans potentielle externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* dans leur article de 1964 [9].

➤ **Théorème 1 :**

Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur (V_{ext}) et la densité (ρ) de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) [10].

➤ **Théorème 2 :**

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle). $E_{V_{\text{ext}}}$ atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie totale à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à (V_{ext}) donné [10].

I.6.3. Les équations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [11] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type Schrödinger, appelées équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.20})$$

Ou : $\Psi_i(\vec{r})$ La fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{I.21})$$

Avec :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.22})$$

L'expression de la fonctionnelle de la densité V_{XC} et donc l'énergie qui s'y rapporte VE_{XC} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [12].

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

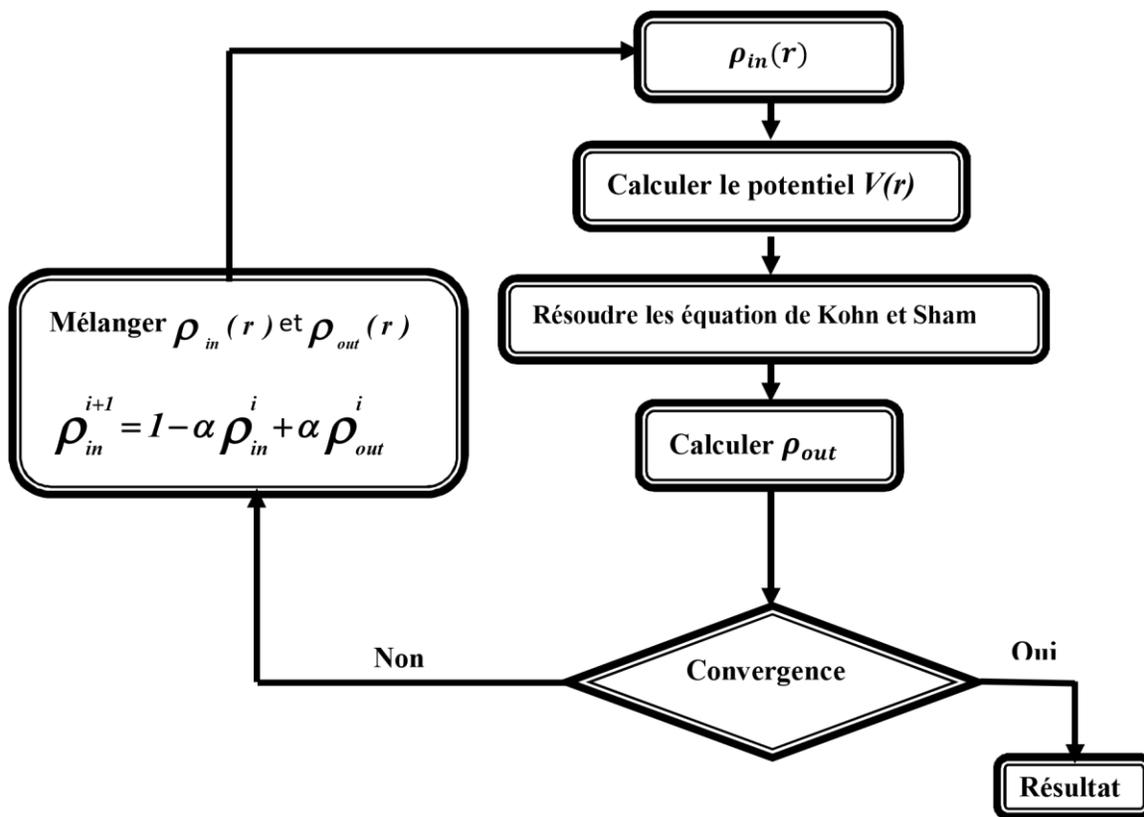


Figure I.1 : La résolution des équations de Kohn et Sham : cycle auto-cohérent [5]

I.7. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [13].

I.7.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (*LDA*), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)]d^3r = \int n(r)\{\varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_c^{hom}[n(r)]\}d^3r \quad (I.23)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [14].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation *LDA* suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer [14].

I.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de la (*LDA*), dans sa description locale donne des résultats d'une précision satisfaisante. Cependant, certaines quantités physiques telle que l'énergie de cohésion sont fortement surévaluées, tandis que d'autres, telle que le paramètre de maille et la longueur de liaison sont sous-estimés. Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le

développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla n|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'approximation du gradient généralisé (GGA), vient pour renforcer le caractère local de la vision de la densité, le terme d'échange et de corrélation n'est non seulement une fonction locale de la densité électronique, mais dépend aussi de son gradient. La (GGA) donne l'énergie d'échange et de corrélation sous la forme [15] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.24})$$

Où f est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient.

I.8. La méthode de calcul utilisé FP-LMTO :

I.8.1. Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'ai aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

I.8.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin, englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique. [16]
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement. [16]

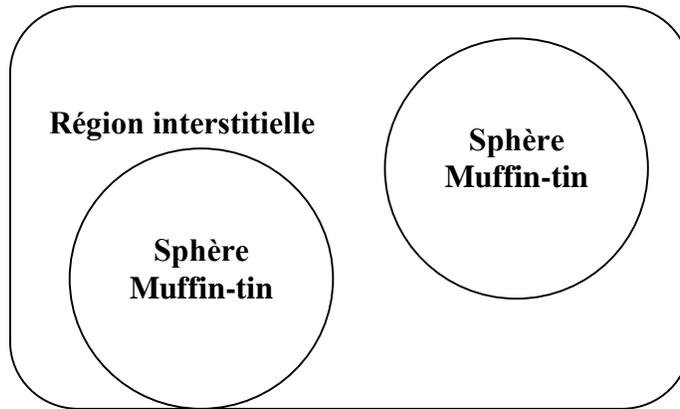


Figure I.2 : Potentiel Muffin-Tin [16]

I.8.3. Instruction de base :

Dans le paragraphe précédent on a décrit l’approximation Muffin-tin qui suppose que l’espace cristallin est divisé en sphère d’atomes centrés et la région constante c’est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l’intérieur des sphères : [17]

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (I.25)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \dots \dots \dots (I.26)$$

L’équation de Schrödinger est résolue en termes de principe vibrationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \dots \dots \dots (I.27)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{LK\tau} A_{LK\tau}^{k\lambda} \chi_{LK\tau}^k(r) \dots \dots \dots (I.28)$$

Et le problème de la valeur propre est: [17]

$$\sum_{LK\tau} (\langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V | \chi_{LK\tau}^K \rangle - E_{K\lambda} \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle) A_{LK\tau}^{K\lambda} \quad (I.29)$$

I.8.3.1. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) \mathcal{S}_R

entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_ν .

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz:

$(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_\nu = K_\nu^2$.

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $K_\nu^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel.

Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les

interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier : [17]

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{pmatrix} \phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < s_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > s_\tau \end{pmatrix} \dots \dots \dots (I.30)$$

Où $\phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\phi_{v'}$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

I.8.4. Sphères Muffin-Tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$x_{LK\tau}^K(r_\tau) = \sum_R e^{iKR} x_{LK\tau}(r - R - \tau) = \phi_{LK\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{iKR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) \quad (I.31)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{iKR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^K(K) \quad (I.32)$$

Pour que les constantes de la structure se stabilisent et la valeur de

$$\gamma_{l\tau} = \frac{1}{sr(2l+1)}$$

on obtient : $x_{LK\tau}^K(r_{\tau'}) = \phi_{LK\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^K(K) \quad (I.33)$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{LK\tau}(r_\tau) \rightarrow \phi_{LK\tau}^J(r_\tau)$ Ou $\phi_{LK\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de Φ_v et Φ_v avec la

condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$x_{LK\tau}^K(r_\tau) = \phi_{LK\tau}^H(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum \phi_{L'K'\tau'}(r_{\tau'})Y_{l'\tau'}S_{L'\tau'L\tau}^K(K) \tag{I.34}$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{lk\tau}^K(r_\tau) = H_{LK\tau}^H(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_{\tau'})Y_{l'\tau'}S_{L'\tau'L\tau}^K(K) \dots \dots \dots \tag{I.35}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi_{lk\tau}^K(r_\tau) = a_{LK\tau}^H \Phi_{LK\tau}(r_\tau, E_V) + b_{LK\tau}^H \phi_{LK\tau}(r_\tau, E_V) \dots \dots \dots \tag{I.36}$$

$$\phi_{lk\tau}^K(r_\tau) = a_{LK\tau}^J \Phi_{LK\tau}(r_\tau, E_V) + b_{LK\tau}^J \phi_{LK\tau}(r_\tau, E_V) \dots \dots \dots \tag{I.37}$$

$$a_{LK\tau}^H = +w\{\Phi_{LK\tau}H_{LK\tau}\} \dots \dots \dots \tag{I.38}$$

$$b_{LK\tau}^H = -w\{\Phi_{LK\tau}H_{LK\tau}\} \dots \dots \dots \tag{I.39}$$

$$a_{LK\tau}^J = +w\{\Phi_{LK\tau}H_{LK\tau}\} \dots \dots \dots \tag{I.40}$$

$$b_{LK\tau}^J = -w\{\Phi_{LK\tau}H_{LK\tau}\} \dots \dots \dots \tag{I.41}$$

Avec $w_{f,g} = S^2(fg - gf)$ et les coefficients $a_{LK\tau}$ et $b_{LK\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\varphi_{\tau LK}$. Les propriétés d'ortho-normalisation sont : **[16]**

$$\int_0^{S\tau} \phi_{VLK\tau}^2(r)r_\tau^2 dr_\tau = W\{\phi_{VLK\tau}\phi_{VLK\tau}\} = 1 \dots \dots \dots \tag{I.42}$$

$$\int_0^{S\tau} \phi_{VLK\tau}^2(r)\phi_{VLK\tau}(r)r_\tau^2 dr_\tau = 0 \dots \dots \dots \tag{I.43}$$

I.9. Le code de calcul MStudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Département of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.[18]

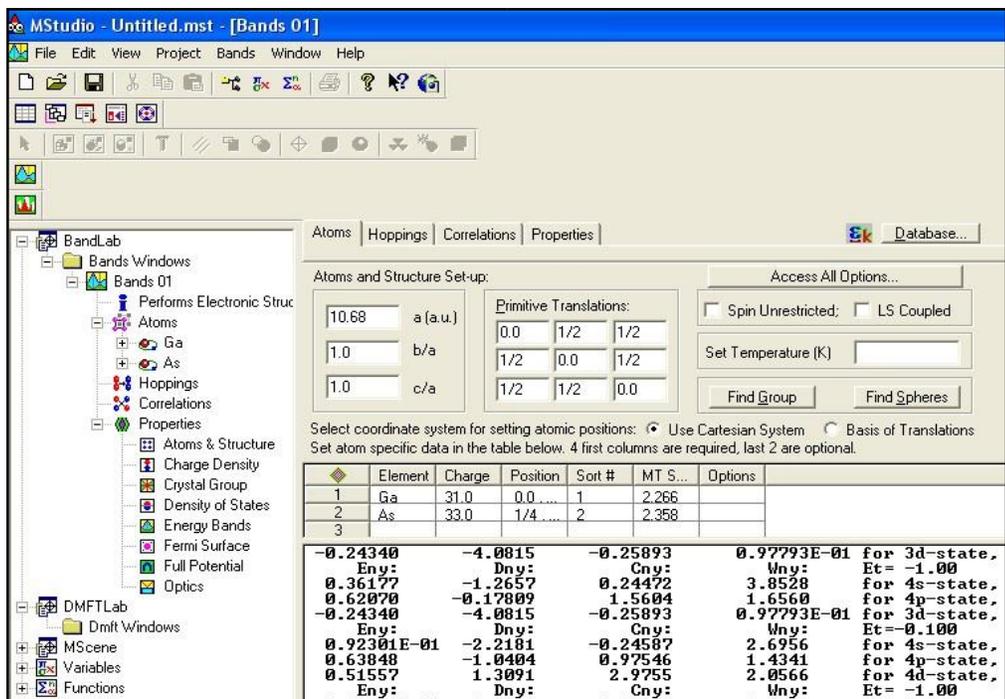


Figure .I. 3 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab [18]

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) Calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) La densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états.
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes.
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons).
- (6) Visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) Visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi.
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

Chapitre II :
Généralités sur Les
Heuslers

II.1. Introduction :

En 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage se comporte comme un matériau ferromagnétique, Sans aucun élément ferromagnétique comme Fe, Co, Ni et Gd. Ainsi, ce composé connu comme alliage Heusler a été démontré pour former l'antiphase thermique limitée, qui peut être utilisé pour les matériaux à mémoire et réfrigération magnétique. Les alliages Heuslers ont ensuite attiré plus d'attention de la communauté spintronique depuis la première prédiction de la demi-métallicité sur un semi-Heusler NiMnSb par Groot et al en 1983. Les alliages Heuslers sont donc connus pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques demi-métalliques dans le but d'atteindre 100% de spin polarisation à température ambiante en raison de leur haute température de curie et de grands moments magnétiques intrinsèques. Afin de mettre en œuvre les alliages Heusler en « spintronique », la demi-métallicité doit être maintenue sous sa forme de film mince. Cela nécessite de surmonter les défis majeurs tels que la formation de la phase entièrement ordonnée et le désordre atomique sur les surfaces [19].

II.2. L'électronique de spin :

II.2.1. Introduction :

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnéto électronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium.

II.2.2. Définition :

L'électronique classique est basée sur la contrôle de courants de Charges, d'électrons de charge négative, et des trous de charge positive , mais la nécessité d'amélioration de la miniaturisation et la rapidité des composants demande une nouvelle technologie qui dépasse l'électronique classique qui est limitée, alors, la naissance d'une nouvelle qui s'appelle l'électronique de spin ou (spintronique), cette dernière est une discipline née de la rencontre de l'électronique et de magnétisme [20].

II.2.3. Développement :

Les GMR (les magnétorésistances géantes) découvertes en 1988 à Orsay par les deux groupes d'Albert Fert [21] et Peter Grumberg [22], elles ont été laisser des applications de la spintronique.

- **Les GMR (les magnétorésistances géantes) :**

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 Orsay par l'équipe d A.Fert . Dans des structures alternant un métal, ferromagnétique et un métal non magnétique, par exemple des multicouches de Fe/Cr, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle un état parallèle aligné. [22]

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques magnétisation parallèle (Fig. II.1(a)) et antiparallèle (Fig. II.1(b)) séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les électrons qui participent la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou opposé (minoritaire \downarrow) par rapport l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la conjuration avec des couches magnétisation parallèle, les électrons de spin majoritaire (up) passent travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les

électrons de spin minoritaire (down) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée. [23]

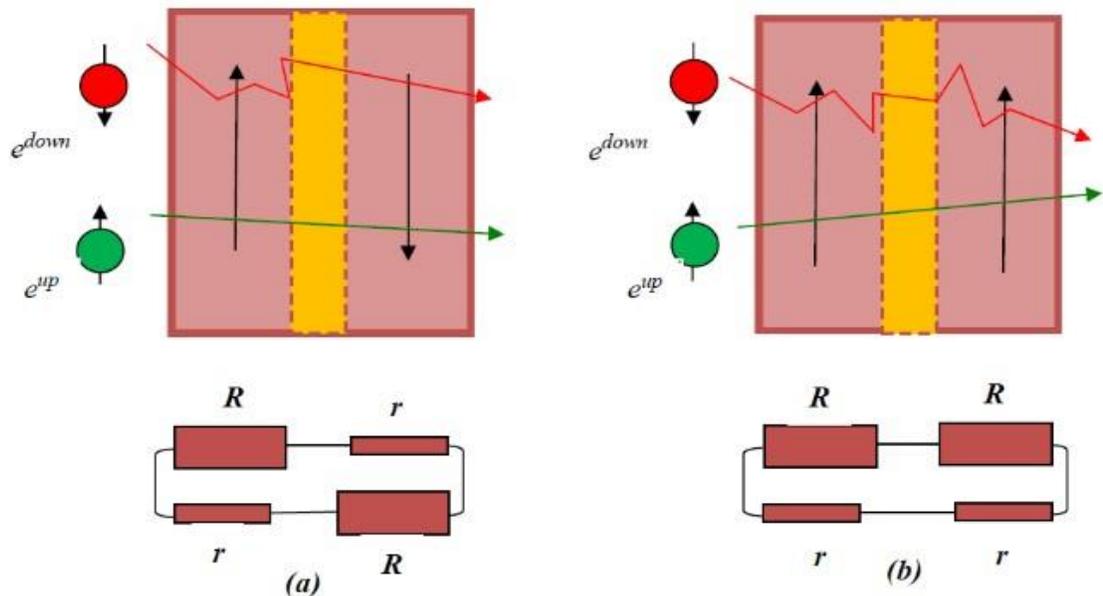


Fig. II.1 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle. [23]

Plusieurs développements en suites : les plus marquants sont :

✓ **Les TMR (Tunnel Magnétorésistance) :**

Un effet de magnétorésistance similaire la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR), a été observé dans des structures métal ferromagnétique /isolant /métal ferromagnétique (FigII.1). L'épaisseur de la couche isolante (appelée barrière tunnel) est de l'ordre du nanomètre. Cette couche constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction. Ceux-ci peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel.

L'aimantation d'une des couches métalliques, dite couche de référence, est bloquée dans une direction fixe soit par couplage avec

une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche magnétique, dite libre, conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué. Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique travers la barrière tunnel. [23]

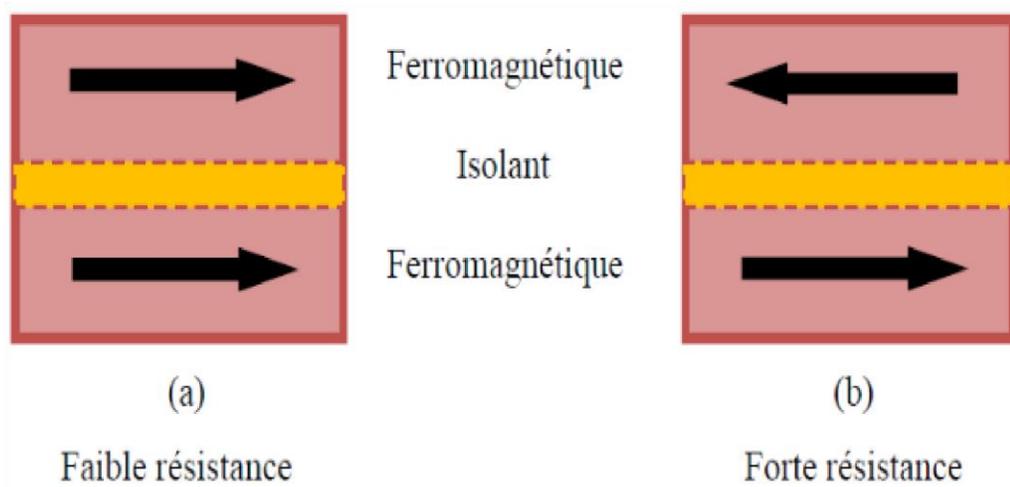


Figure II.2 : Principe de la TMR pour un jonction magnétique tunnel. [23]

- ✓ Les têtes de lectures (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories)

II.3. Nomenclature des alliages Heusler :

II.3.1. Alliages semi-Heusler :

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, $LiAlSi$, $ZrNiSn$, $LuAuSn$. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X , Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats [04].

II.3.2. Alliage Heusler :

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903. La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au

est observée. Cette structure présente le prototype Hg_2CuTi , et encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent. Il est également possible de distinguer ces alliages inverses Heusler des alliages Heusler normaux par la formule $(\text{XY})\text{X}'\text{Z}$. Cette structure d'inverse Heusler est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $\text{Z}(\text{Y}) > \text{Z}(\text{Mn})$. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(\text{MnCo})\text{MnSn}$ [26].

II.4. La Structure Cristalline :

II.4.1. Les Heuslers :

La première famille des Heusler c'est la famille de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype.

Les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock-Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de ($1/4, 1/4, 1/4$) par rapport à la cellule $Fm\bar{3}m$. La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau

cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métallique mais il n'affecte pas les propriétés de manière significative. [1].

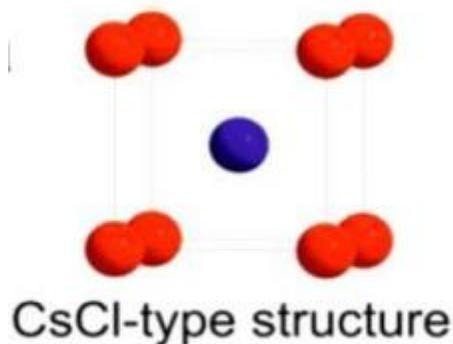


Figure II.3 : structure de type CsCl,[1]

Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception : La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [1].

Les structures cristallines correspondantes aux différents types de structures sont présentées dans la Figure II.4 [27]

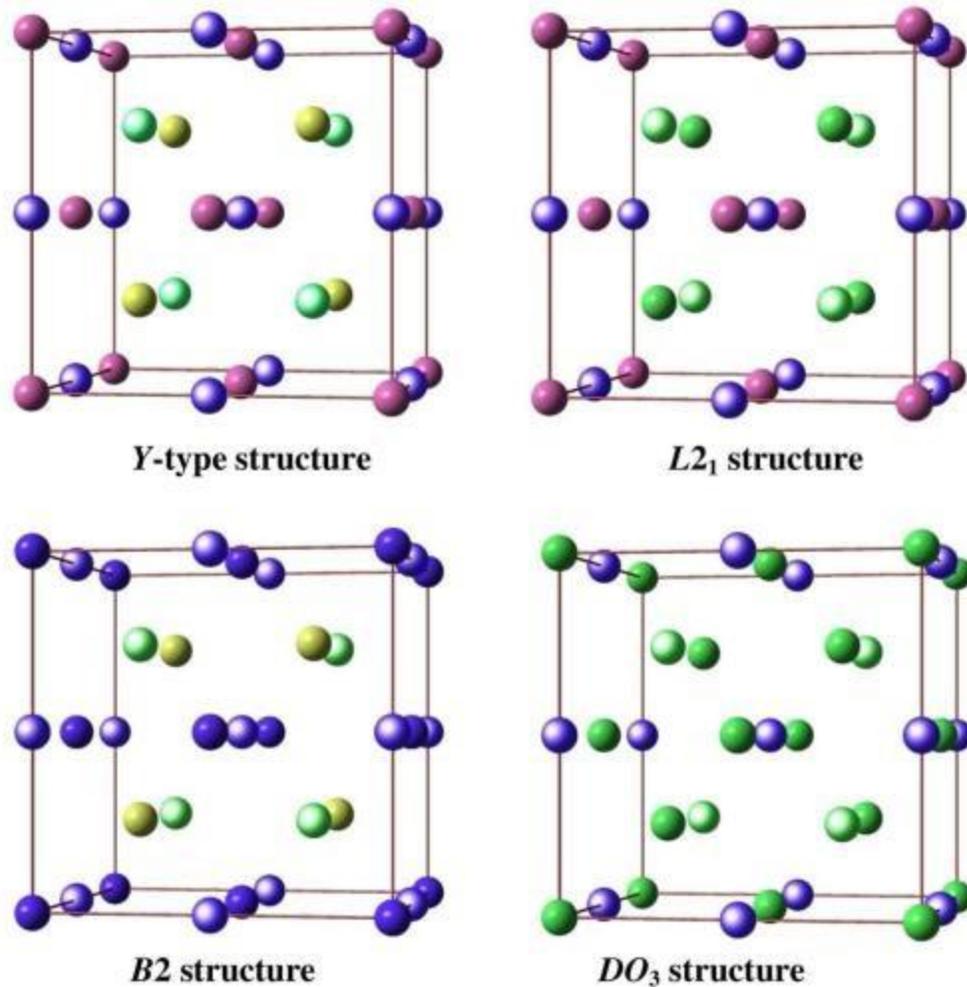


Figure II.4: Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers. [27].

II.4.2. Les semi Heusler :

Les alliages semi-Heusler Ce sont des alliages ternaires de stœchiométrie 1:1:1 avec la formule XYZ dans la structure Cl_b qui est cubique à face centré (cfc) dans le groupe d'espace $F-43m$ (n°216). La structure Cl_b consiste de trois atomes dont l'occupation des sites est la suivant : (0,0,0) pour X, et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour Y et Z respectivement. Cette structure peut

être vue comme quatre réseaux cubiques face centrées s'interpénétrant, avec un des sous réseaux vide. La structure de ce type est illustrée dans la figure (II.5) [6].

Les alliages semi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial numéro 216, $F-43m$, $C1_b$) où deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédrique du réseau $(1/4,1/4,1/4)$ [28].

Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées, dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [29].

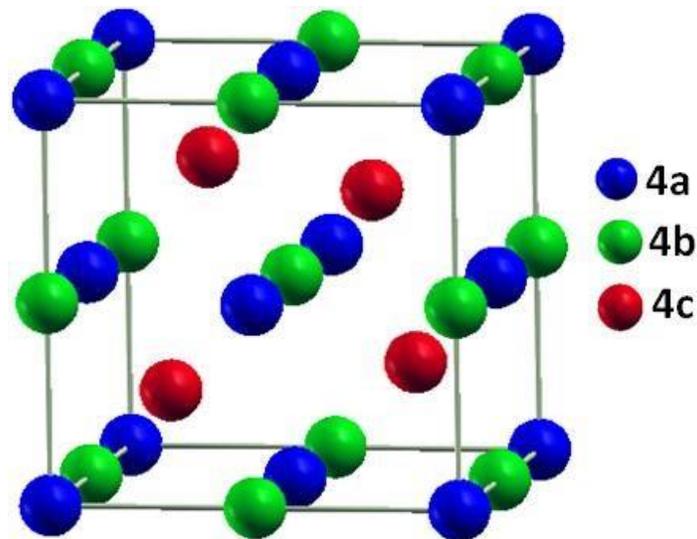


Figure II.5: structure de semi-Heusler [15].

On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau suivant :

Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

Tableau II.2: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$. [27]

II.4.3. L'Inverse Heusler :

On observe une structure inverse Heusler dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$) [30], mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes.

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock Salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement. On distingue les alliages inverses Heusler des alliages Heusler normaux par la formule $(XY) X Z$. Cette structure inverse Heusler est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme il est illustré dans la figure II.6. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn [1].

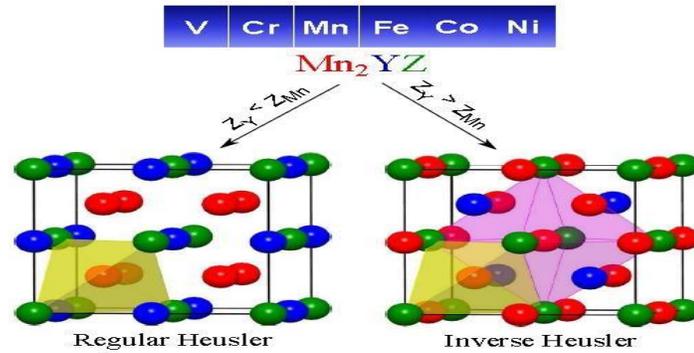


Figure II.6 : alliages Heusler à base de Mn2 (régulière et inverse). [1]

II.4.4. Les Heuslers quaternaires :

Une nouvelle série d'alliages Heuslers quaternaires qui sont composés de 4 atomes différents avec une stœchiométrie de type 1:1:1:1, ces derniers peuvent être obtenue en remplaçant l'un des atomes X dans la formule X_2YZ par un autre atome X' . [27]

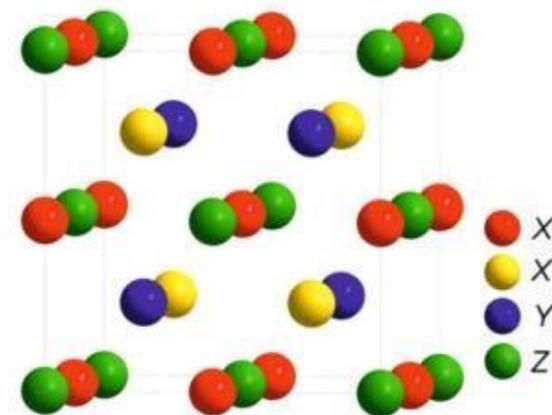


Figure II.7 Structure de l'alliage Heusler quaternaire (LiMgPdSn). [27]

Ces alliages ont la structure dite de type LiMgPbSb avec le groupe d'espace $F-43m$ (N° 216) sous la formule chimique $XX'YZ$, où X, X', et Y sont des

métaux de transition et Z est un élément *sp*. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X'). [27]

Trois variantes de la structure LiMgPdSn sont possibles : à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III). On montre dans le Tableau II.3 les différentes positions atomiques des alliages Heuslers quaternaires.

	4a(0,0,0)	4c(1/4,1/4,1/4)	4b(1/2,1/2,1/2)	4d(3/4,3/4,3/4)
Y-type(I)	Z	X'	Y	X
Y-type(II)	Z	Y	X'	X
Y-type(III)	X'	Z	Y	X

Tableau II.3 Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires $XX'YZ$. [27]

II.5. Règle de Slater-Pauling :

L'explication de l'origine du magnétisme des alliages est une caractéristique complexe, pourtant, l'évolution du moment magnétique d'alliages 3D en fonction d'électrons de valences par atome peut être décrite de manière simple à l'aide de la courbe dite de Slater-Pauling. La courbe est composée de deux parties : l'une pour les concentrations d'électrons de faible équivalence (le magnétisme topique) et l'autre pour la concentration élevée d'électrons de valences (magnétisme en déplacement) (voir la figure II.8) [31]

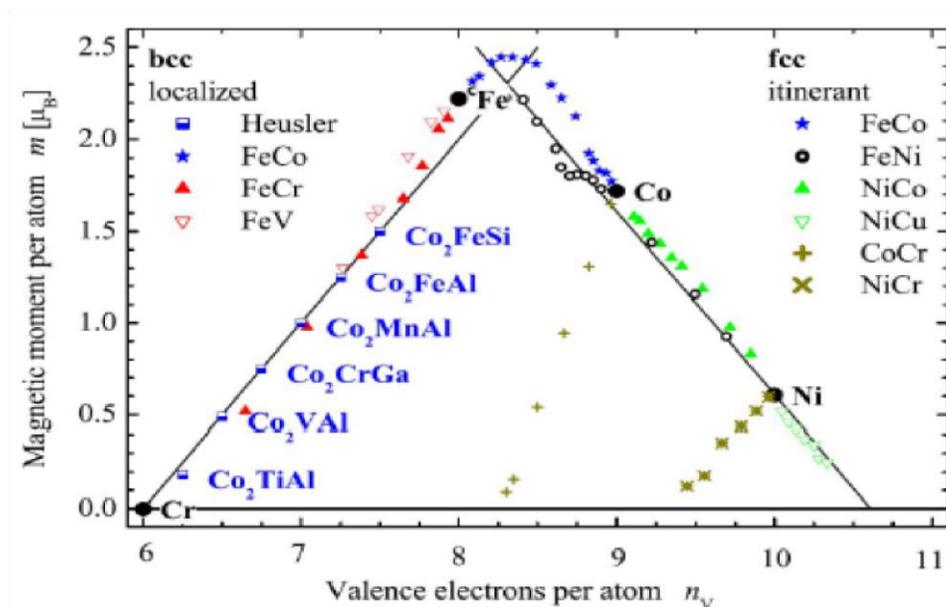


Figure II.8 courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition 3d et leurs alliages.[27]

Des valeurs expérimentales sont également données pour les alliages Heusler à base de Co sélectionnés et pour les alliages binaires..

Les composés de Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous concentrons sur cette zone de la courbe. Le moment magnétique en multiples de Bohr magnétons donnés par :

$$M_T = Z_T - 2n \downarrow \quad (\text{II.1})$$

ou $2n \downarrow$ indique le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le nombre d'électrons dans la bande minoritaire d est d'environ trois. Le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe e de Slater-Pauling peut être calculé en fonction de :

$$M_T = Z_T - 6 \quad (\text{II.2})$$

Cette règle peut conduire à des valeurs non entières si la concentration en électrons de valence moyenne n'est pas un entier. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule Z_T . [32]

Pour les composés semi-Heusler à trois atomes par unité de formule, la règle est la suivante :

$$M_T = Z_T - 18 \quad (\text{II.2})$$

Alors que, dans le cas des composés Heusler, il y a quatre atomes par unité de cellule conduisant à la formule :

$$M_T = Z_T - 24 \quad (\text{II.2})$$

Chapitre III :
Résultats et discussion.

III.1. Introduction :

Les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques. Parmi ces matériaux il y'a les alliages Heusler [33] [34] comme notre composé CO_2MnAl .

Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type ab-initio autorisent la prédiction des différentes propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. [27]

L'objectif de ce chapitre est dédié à l'étude des différents propriétés physiques pour le composé heusler CO_2MnAl .

Au cours de ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) et les propriétés magnétiques d'un composé Co_2MnAl dans les conditions de température ambiante et de pression nulle ($P = 0$ GPa).

Les résultats sont obtenus dans le cadre de la DFT à partir de la méthode de full potential-linearized muffin tin orbital (FP-LMTO) implémentée dans le code Lmto-art [35]. Dans laquelle on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) [36].

III.2. Résultats et discussions :

III.2.1. Détails des calculs :

Dans ce travail les calculs sont effectués à l'aide du code Lmto art. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la méthode (FP-LMTO).

Pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans cette étude nous sommes intéressés pour les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du matériau Co_2MnAl dans la température ambiante et pression nulle ($P = 0$ GPa).

Le Tableau III.1 regroupe les valeurs des rayons RMT, le nombre des K points et les énergies de coupure en Rydberg utilisées dans nos calculs. [37]

Matériaux	RMT(Co)	RMT(Mn)	RMT(Al)	$E_{cut-off}$ (Ry)	K points
Co_2MnAl	2.331	2.331	2.331	173.614	1728

Tableau III.1: RMT des différents sites atomiques donnés en u.a, les k points et les énergies de coupure.

III.2.2. La structure cristalline du composé Co_2MnAl :

Le composé Co_2MnAl est un heusler de forme X_2YZ se cristallise dans une structure cubique Zinc-blende d'un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [38].

En général Co et Mn sont des atoms de métaux de transition et Al est un élément du groupe principale [38].

Nous avons effectué le calcul pour les deux structure: Hg_2MnAl et Cu_2MnAl , et les deux phases sans spin et avec spin, afin de déterminer la phase et la structure la plus stable.

- Pour la phase heusler (ou la phase Cu_2MnAl) ; les position des atomes sont :

$$(Co) : (1/4, 1/4, 1/4),$$

$$(Co) : (3/4, 3/4, 3/4),$$

$$(Al) : (1/2, 1/2, 1/2),$$

$$(Mn) : (0, 0, 0)$$

- Pour la phase inverse heusler (ou la phase Hg_2MnAl) : les position des atomes sont :

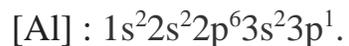
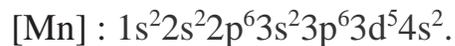
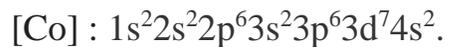
$$(Co) : (0, 0, 0),$$

$$(Co) : (1/4, 1/4, 1/4),$$

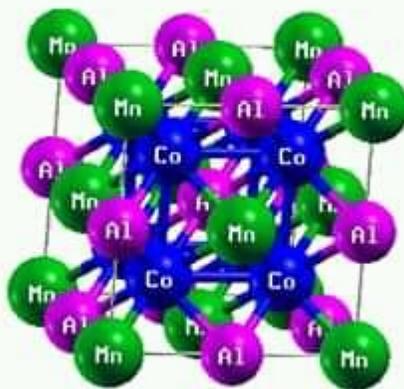
$$(Mn) : (1/2, 1/2, 1/2),$$

$$(Al) : (3/4, 3/4, 3/4)$$

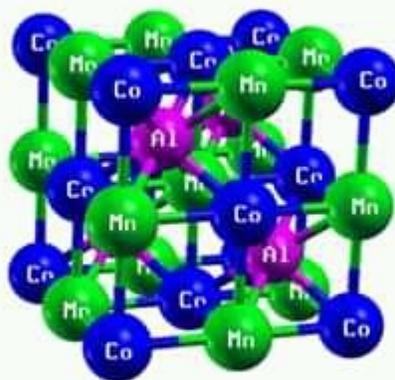
La configuration électronique de chaque élément est :



La représentation de la structure cristalline de composés Co_2MnAl dans les deux phases est schématisée dans la **figure III.1**.



$(\text{Co}_2\text{MnAl} - \text{structure heusler})$



(Hg₂MnAl – structure inverse heusler)

Figure. III.1. : la structure cristalline de composé Co_2MnAl dans les deux phases heusler (Cu_2MnAl) et inverse heusler (Hg_2MnAl)

Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire de la structure représentée sur la figure (III-1) sont :

$$(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)$$

III.2.3. Les propriétés structurales du composé Co_2MnAl :

III.2.3.1. Détermination des paramètres structuraux :

Pour déterminer le paramètre de la maille d'équilibre et pour trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons

effectué des optimisations structurales sur l'alliage Co_2MnAl pour deux états (avec spin et sans spin) dans les deux phases heusler et inverse heusler.

L'étude des propriétés structurales de ce matériau est essentielle pour déterminer les paramètres de structure de ce matériau à l'équilibre statique, à savoir le paramètre de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' . Cette étude nous permet de prédire la phase la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés telles que électroniques, magnétique ... [37]

Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et dans les conditions de température ambiante et pression nulle. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [37] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \cdot \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (III.1)[29]$$

Où E_0 , B et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre.

Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(v)$ par la relation : [39]

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2) \quad [39]$$

III.2.3.2. La stabilité structurale de composé Co_2MnAl :

Afin de déterminer l'état d'équilibre de l'alliage on a fait le calcul pour les deux phases spin et sans spin, et pour les deux structures (Cu_2MnAl) et (Hg_2MnAl), Les structures des alliages ont été optimisées en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Murnaghan.

Pour trouver la structure la plus stable pour le composé Co_2MnAl il faut rassembler et tracer les courbes de l'énergie en fonction de volume comme il est représenté dans la **figure. III.2** et la structure la plus stable est celle qui aura le moindre d'énergie à l'équilibre statique.

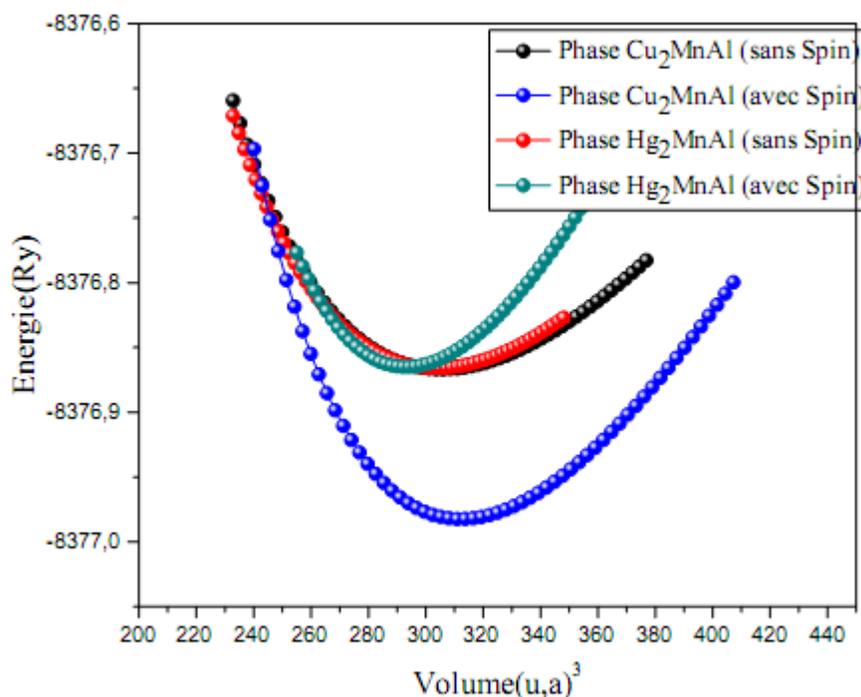


Figure. III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume entre les deux phases Cu_2MnAl (heusler) et Hg_2MnAl (inverse heusler) avec et sans spin polarisé pour le composé Co_2MnAl .

Les valeurs des paramètres de maille $a_0(\text{Å})$, les modules de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et ces dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E_0(\text{Ry})$ pour les quatre phases sont regroupés au **Tableau. III.2** et sont comparer par les valeurs expérimentales et d'autres calculs théoriques :

Co₂MnAl	$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'	$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$
Nos calculs : (Cu ₂ MnAl) Heusler sans spin	5.65	212.31	4.29	-8376.866
Nos calculs : (Hg ₂ MnAl) Inverse Heusler sans spin	5.64	213.20	4.12	-8376.865
Nos calculs : (Hg ₂ MnAl) Inverse Heusler avec spin	5.50	399.34	4.67	-8376.86
Nos calculs cas : (Cu ₂ MnAl) Heusler avec spin	5.69	298.18	4.62	-8376.98
Expérimental	5.756[37]	-	-	-
Autres	5.707[37] 5.695[37] 5.749[38]	181.3[37]	4.43[37]	-

Tableau. III.2 : Les valeurs des paramètres de maille $a_0(\text{Å})$, les modules de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et ces dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E_0(\text{Ry})$.

A partir du *Tableau. III.2* on voit que :

- le composé Co_2MnAl a l'énergie minimale pour la phase avec spin et la structure Cu_2MnAl
- La valeur de paramètre de la maille est en accord avec la valeur expérimentale et les valeurs des autres calculs disponibles pour la structure la plus stable.

III.2.4. Les propriétés électroniques du composé Co_2MnAl :

Pour préciser le caractère de ce composé, il faut analyser les structures électroniques de cette composé. Cette analyse nous aide à bien comparer les différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique, En effet, la plupart propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. [40]

Pour cela nous disposons d'étudier la densité d'états électronique (DOS) et la structure de bande pour caractériser la structure électronique d'un solide. [40]

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément. [41]

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques de composé Co_2MnAl . Les calculs des résultats sont obtenus à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

III.2.4.1. La structure de bande :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries

dans la première zone de Brillouin sont traitées [41]. Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées forme d'un octaèdre tronqué. Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont [100], [110], [111]. [37]

Direction [100] : $\Gamma \# X \Delta$

Direction [110] : $\Gamma \# L \Lambda$

Direction [111] : $\Gamma \# K \Sigma$ [28]

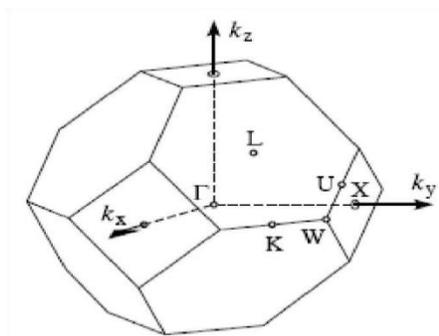


Figure. III.3. : Première zone de Brillouin d'un réseau cfc. [37]

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence en un point précisé et le minimum de la bande de conduction au même point ou un autre.

Les résultats sont présentés dans les deux figures suivantes pour la spin up et la spin down :

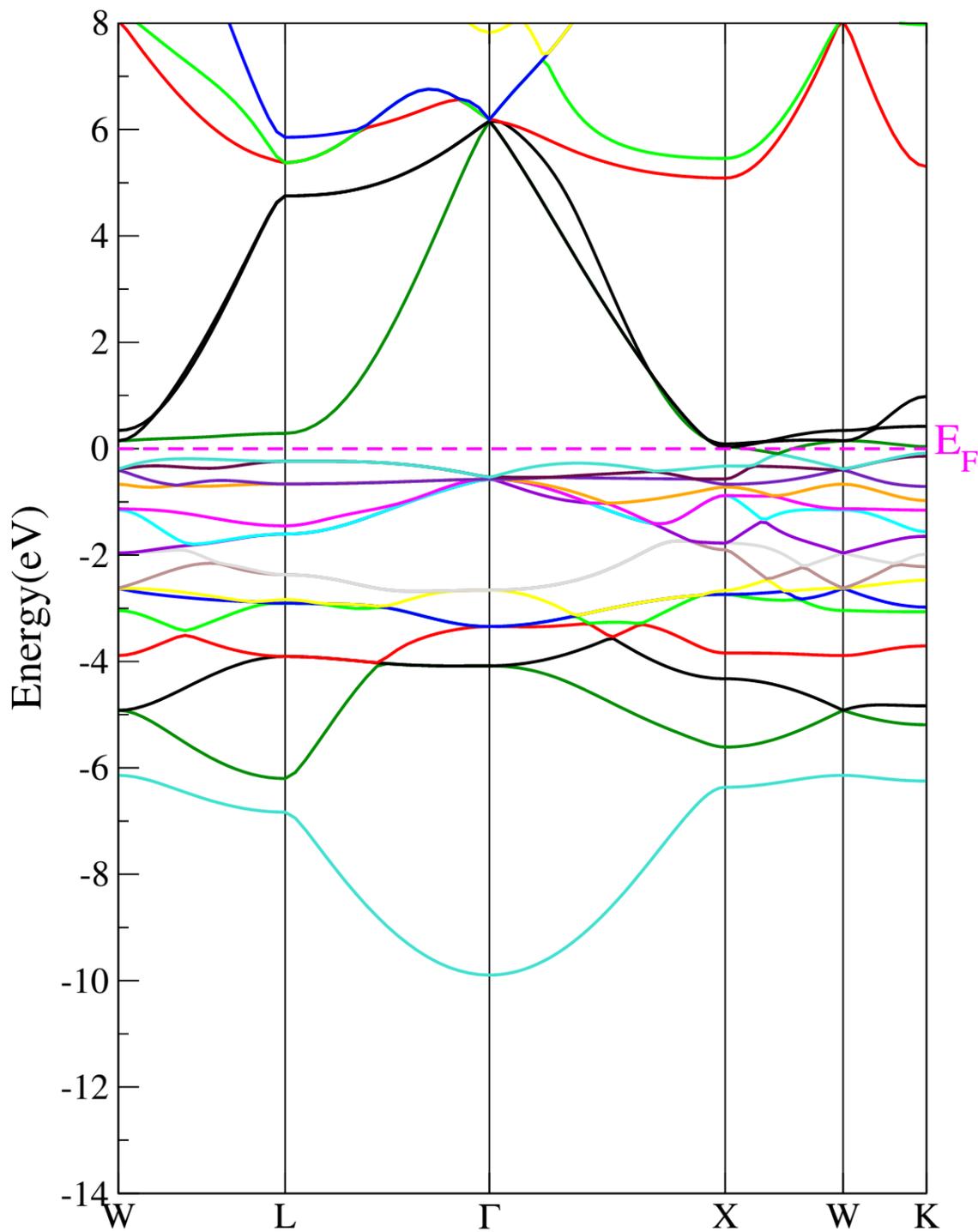


Figure. III.4. : La structure de la bande de Co_2MnAl dans le cas spin Up.

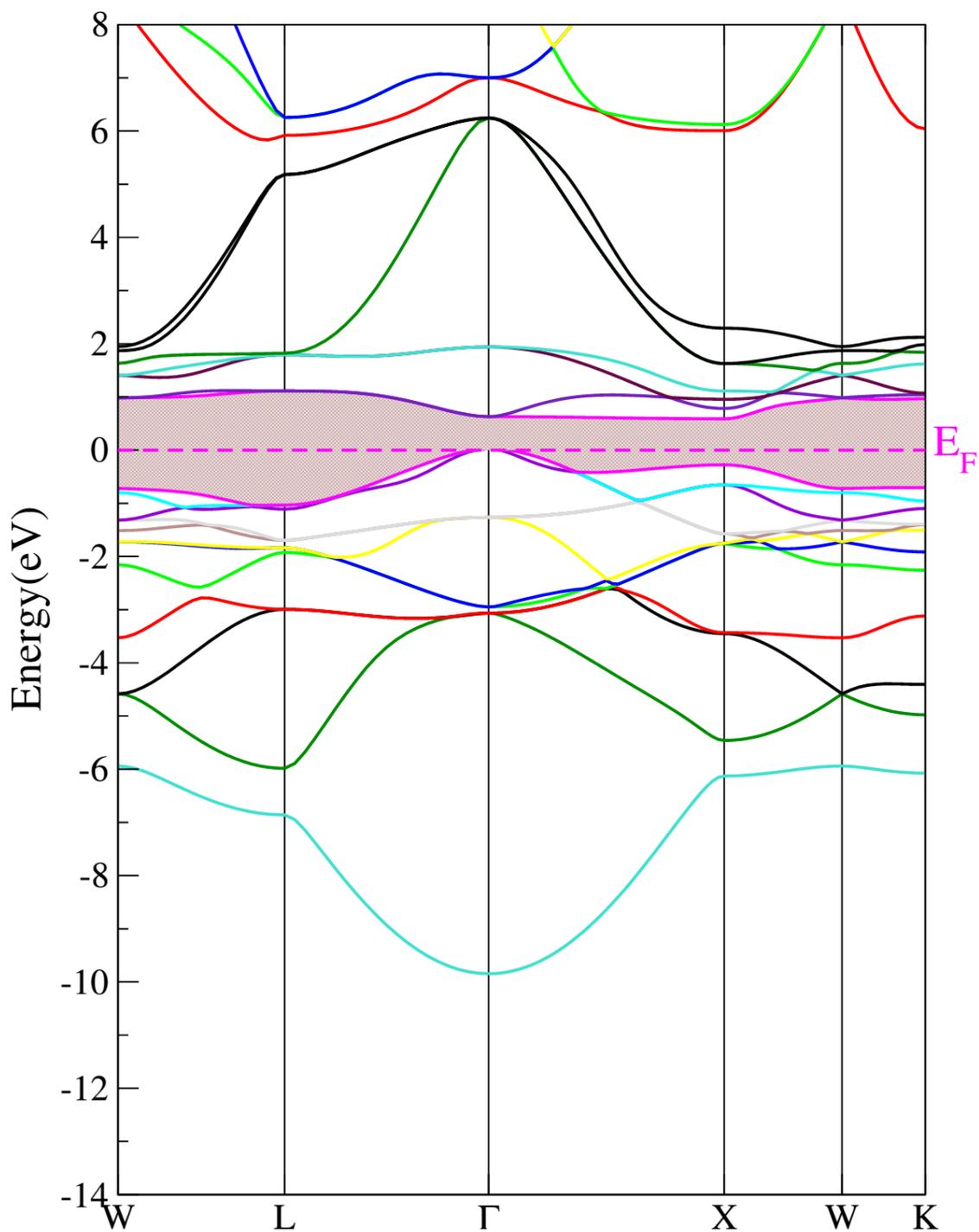


Figure. III.5. : La structure de la bande de Co_2MnAl dans le cas spin Down.

Nous avons étudié les structures de bandes de spin up et de spin down de composée Co₂MnAl en utilisant les structures cristallines optimisées sous l'effet de la pression et la température.

Les figures III.4 et III.5 montrent les structures de bandes du composées Co₂MnAl a $P = 0$ GPa. Le chemin suivi pour tracer les deux structures de bandes est : W L Γ X W K.

Nous avons constaté que d'une part la structures de bande de spin minoritaires (Down) de ce composée montre la présence d'un gap énergétiques. En physique des semi-conducteurs : la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est appelée gap énergétique. La valeur de ce gap énergétique a pression nulle est : 0.69 eV et le niveau de Fermi E_F est ajuster pour $E_f = 0$ eV ; et il est de nature directe.

D'autre part, la structure de bande de spin majoritaires (up) montrent un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction (on peut remarquer l'absence du gap énergétique), donc dans cette direction de spin, ce matériau présente un comportement métallique (voir **Figure.III.4**). Le niveau de Fermi E_F est ajusté pour $E_f = 0$ eV.

- De ce fait et d'après la classification de Coey (2002) on a vu que notre matériau a un aspect demi-métallique. [42]

III.2.4.2. La densité d'états électronique (DOS) :

On peut définir le caractère des états de bande pour un matériau par le calcul des densité d'état totale et partielle (DOS) [43] qui nous aide à bien comparé les propriétés physiques de ce matériau.

Cette grandeur physique permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquence, le transfert de charge entre les atomes. [37]

Dans la méthode FP-LMTO, la densité d'états peut être décomposée en DOS partielle locale donnée par : [37]

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (III. 3)$$

Ou g_l^t est le nombre d'état (électron) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère, caractérisé par les harmoniques avec le nombre quantique azimutal. [37]

De la même façon g^{out} est le nombre d'état (électrons), faisant inclure le spin par Ryd et cellule unité à l'énergie E qui réside dans la région interstitielle. [37]

La figure (III.6) présente les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé Co_2MnAl :

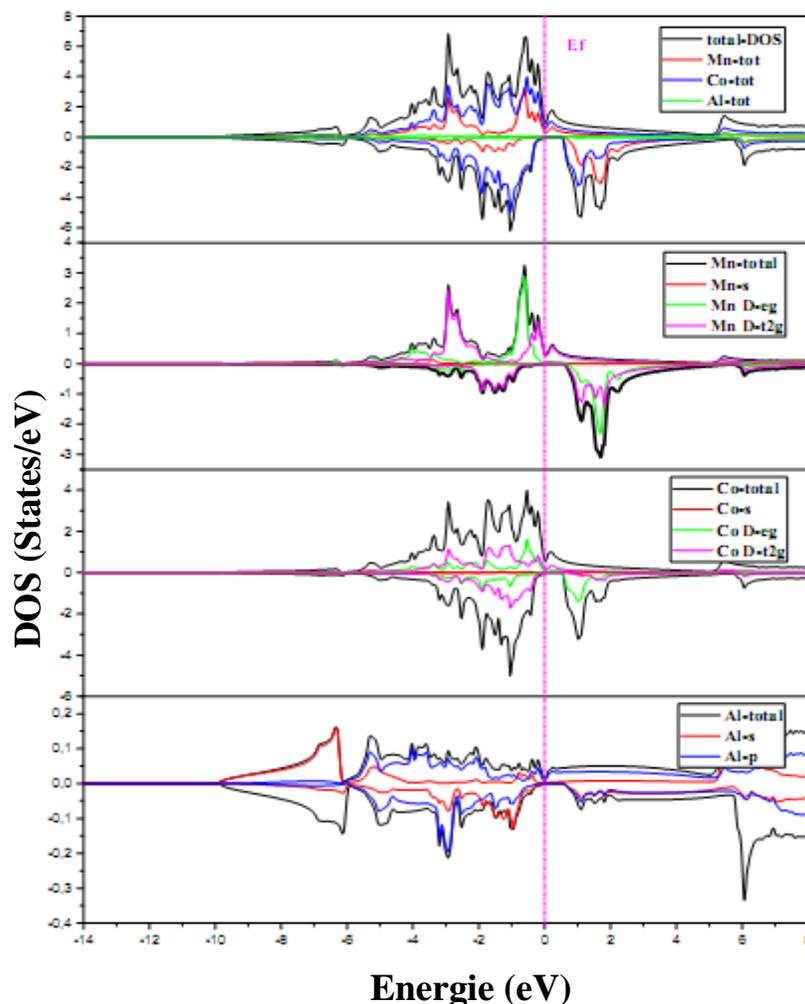


Figure. III.6. : La densité d'états totale et partielle de Co_2MnAl

Pour déterminer l'origine des orbitales contribuant à la formation des différentes parties des spectres des structures de bandes électroniques de Co_2MnAl , nous avons calculé les densités D'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS). Les diagrammes de TDOS et PDOS obtenus avec la fonctionnelle GGA Sont schématisés dans la figure III.6 Il apparaît que les composées sont caractérisées par des graphiques de densités d'états

électroniques similaires, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques.

- La bande de valence de Co_2MnAl est constituée de deux parties séparées : une partie inférieure située dans la gamme d'énergie -10 eV jusqu'à -6 eV est formée principalement par les états s des électrons up de l'élément Al (Al - s). La deuxième partie est pratiquement localisée entre -6 eV et le E_F (0 eV) ; elle prend son origine des états 3d de l'atome Co avec moins contributions des états 3d de Mn.
- Au niveau de fermi on remarque des contributions électroniques pour le spin-up, et pour le spin-dn on a vu l'absence des contributions électronique ce qui confirme le demi métalliste de ce matériau.

III.2.5. Les propriétés magnétiques du composé Co_2MnAl :

Il est bien connu que les Heusler basés sur le Co et Ni suivent la règle de Slater-Pauling, pour la prédiction de leur moment magnétique total. Ceci signifie que la saturation magnétique dépend du nombre des électrons de valence. [44]

Le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent,[43] pour cela il est important d'étudier le comportement des moments magnétiques des spins dans le composé Co_2MnAl , donc nous avons listés dans le tableau III.3 les moments magnétiques totaux et partiels calculés on des moments magnétiques seulement dans le cas de spin.

Le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling :

$$M_t = Z_{tot} - 24 \dots \dots \dots (III.4)$$

Où Z_{tot} est le nombre total des électrons de valence dans la maille élémentaire.

Composé	$M_{Co_2MnAl}(\mu_B)$	$M_{Co}(\mu_B)$	$M_{Mn}(\mu_B)$	$M_{Al}(\mu_B)$
Notre calculs	4.02135	0.79054	2.7056	-0.06749
Expérimental	4.01[37]	-	-	-
Autres calculs	4.024[37]	0.801[37]	2.662[37]	-0.106[37]
	4.06[45]	-	-	-
	4.04[46]	0.76[46]	2.745[46]	-

Tableau III.3 :le Moments magnétiques totale et partiels du composé Co_2MnAl

Les atomes d'Al ont un petit moment de spin parallèle à ceux de l'atome de Co occupant les sites X et de l'atome de Mn occupant les sites Y dans la constante de réseau. La plupart des alliages Heusler sont bien connus pour leur comportement magnétique. Les moments magnétiques calculés sont comparés aux mesures expérimentales de Réf [37]. Et aussi avec ceux prédits par les méthodes de calcul. Le moment magnétique total calculé est de $4.02135\mu_B$, située principalement dans l'atome de Mn pour le composé Co_2MnAl .

III.2.5.1. Polarisation de spin :

Une des caractéristiques des ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) est qu'un seul canal de spin présente un gap au niveau de Fermi, tandis que l'autre a un caractère métallique, Conduisant à 100% de polarisation de spin des porteurs au niveau de Fermi. Pour définir le degré quantitatif de demi-métallité, nous introduisons la définition de la polarisation de spin (P). La polarisation de spin des électrons (P) à l'énergie de Fermi (E_F) d'un matériau est défini par :

$$P = \frac{\rho_{\uparrow}(E_f) - \rho_{\downarrow}(E_f)}{\rho_{\uparrow}(E_f) + \rho_{\downarrow}(E_f)} \dots\dots\dots(III. 5)$$

Où ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} sont la densité des états de spin majoritaire et minoritaires respectivement.

- On remarque que le composé Co_2MnAl présente une polarisation de spin d'environ 100% au niveau de Fermi.
- D'après le calcul de moment magnétique qui est un nombre entier, et le calcul de la polarisation au niveau de fermi qui est totale, sa confirme la demi-métalliste de se compose.[47] [48] [49]

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Heusler Co_2MnAl dans les conditions de température ambiante et pression nulle. Cette étude est réalisée par la méthode full potential-linearized muffintin orbital avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code LMTART, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés électroniques et magnétiques jouent un rôle important dans la spintronique et les technologies de transport, et détection d'enregistrement magnétique. Il est nécessaire de connaître sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux.

- Pour les propriétés structurales : Nous avons étudié ces propriétés pour les deux phases « heusler » et « inverse heusler » à les deux cas « avec spin » et « sans spin » ; et déterminer la phase la plus stable et on a trouvé que ce matériau Co_2MnAl est un composé ferromagnétique stabilisé à les conditions normales (température ambiante et pression nulle) à la phase heusler (Co_2MnAl).
- Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques telles que la structure de bande, la densité d'états, on a vu que notre matériau a un aspect demi-métallique. Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement métallique pour le cas des électrons qui ont un spin Up et un comportement semi-conducteur pour les électrons qui ont un spin Dn avec un gap direct de valeur $0,69 eV$. De ce fait nos matériaux ont un aspect demi-métallique.

- Finalement nous avons étudié les propriétés magnétiques telles que le moment magnétique, Ou la valeur de ce dernier est un nombre entier et en accord avec la règle de Slater-Pauling pour ce composé. dans le même temps, la valeur de la polarisation $P \approx 1$ nous confirme le caractère demi-métalliques. [47] [48] [49]

L'une des possibilités futures de ce travail est de comprendre la relation entre les propriétés physiques des alliages de Heusler et leurs structures internes (atomique, moléculaire, cristalline, ... Il faut Comprendre également comment ces propriétés sont corrélées aux conditions de fonctionnement (mécanique, thermique, chimique, électrique...), Plus intense si les calculs doivent être effectués en utilisant plus un équipement puissant pour plus de précision et de compréhension des matériaux pouvant être utilisés dans les domaines émergents de la spintronique.

Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques et magnétique du composé Co_2MnAl . Les calculs ont été effectués par la méthode de full potential-linearized muffin tin orbital (FP-LMTO) qui est basé sur le formalisme de la fonction de la densité (DFT) implémentée dans le code LmtART, utilisant l'approximations GGA.

Ceci nous a permis de déterminer le paramètre de maille (a_0) optimisé, le module de compressibilité (B) et son dérivé (B'), les densités d'états, la structure de bande, les moments magnétiques totale et partielles.

Nous avons trouvé que nos résultats sont en accord avec les données expérimentales et celle obtenues par d'autres méthodes.

Mots clés : Co_2MnAl , DFT, GGA, FP-LMTO, demi-métal.

❖ Abstract :

In this work we have studied the structural, electronic and magnetic properties of the compound Co_2MnAl . The calculations were performed by the method of full potential-linearized muffin tin orbitals (FP-LMTO) which is based on the density function formalism (DFT) implemented in the LmtART code, using the approximations of GGA.

This allowed us to determine the optimized mesh parameter (a_0), the compressibility modulus (B) and its derivative (B '), the state density, the structures of the bands, the total and partial magnetic moments.

We have found that our results are in agreement with experimental data and that obtained by other methods.

Keywords: Co_2MnAl , DFT, GGA, FP-LMTO, Half metal.

Références

- [1] HOUARI Mohammed. Étude des paramètres d'échange magnétiques dans les composés Ru_2MnZ et Mn_2RuZ ($Z = Ge, Si, Sn$), mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie – Mohamed Boudiaf. Oran. 2016.
- [2] Bentaifour Djaouher, étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage heusler quaternaire $NiCoMnGe_xSn_{1-x}$, mémoire de master, Université Abd Alhamid Ibn Badis. Mostaganem. 2017.
- [3] O.Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, Oran, 2010.
- [4] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.
- [5] T Lantri. Structure Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ ($A = Ca, Sr$ et Ba) : Etude de premier principe. Mémoire de magister En Génie électronique . Université Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem. 2014
- [6] M. Adel F. Al Alam. Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des hydrures d'intermétalliques Thèse de doctorat. Ecole doctorale des sciences chimiques. Bordeaux. 2009.
- [7] Belkhouane Mohammed. Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ ($Z = Al, Si$) $Fe_2MnAl_{0.5}Si_{0.5}$, Thèse de doctorat en science physique. Université Djillali Liabés, Sidi Bel Abbès. 2016
- [8] D. Yagoubi. Etude des propriétés structurels élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler. mémoire de master en physique. Université Dr. Tahar Moulay de Saida. 2017

- [9] Z.Ayat.calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2K. Thèse de doctorat, Université de Kasdi Merbah ourgla.2006.
- [10] Kohn,W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [11] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, **54** (1996) 5326.
- [12] S.Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2013.
- [13] Z.Mouissat. Etudes des propriétés électroniques de Semi-conducteurs ternaires (III-V). mémoire de master académique. Université Mohaed Boudiaf. M'sila. 2018
- [14] A.Berghout. Etude ab initio de composés et d'alliage ternaires a base de béryllium .thèse de doctorat en physique. Université site paul verlaine-Mtz.2007
- [15] I.Asfour. Etude du premier principe des alliages d'Husler sous l'effet de la température. mémoire de magister. Université de des sciences et la technologie. Oran.2015
- [16] J.S. Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937)
- [17] D.E. Kerroum, étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites $CuInX_2$ (X=S,Se,Te),mémoire de magister en physique, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf. Oran.2013.
- [18] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [19] C. Felser, H.Atsumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016).

- [20] X.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Fovon and B.L. Gallagher, in 27th International conference on the physics of semiconductors, Flagstaff July 2004 ed by J. Mendez, C. Van de Walle p 333 (2005).
- [21] Baibich, M. N., J. M. Broto, et al. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices." *Phys. Rev. Lett.* **61**: 2472 (1988).
- [22] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". *Phys. Rev. B* 39 7 (1989), 4828-4830.
- [23] Maria marins de castro suza, "Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire," Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [24] S. Belghit. Étude des propriétés électronique et magnétiques de l'alliage de Heusler FeCo. Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tébessi-Tébessa. 2016
- [25] Hanife Tuzcuoglu, Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de CoFeAl, Thèse pour obtenir le grade de docteur en physique, Université de Paris nord-Paris XIII, 2015.
- [26] FAID Fares, Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe Thèse de doctorat en génie physique. Université des sciences et de la technologie – Mohamed Boudiaf. Oran. 2018
- [27] Bahnes Aicha, Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes, thèse de doctorat Es-sciences, Université Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem. 2018.
- [28] H. ABBASSA, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2015).

- [29] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; **19** (1988) 75-184.
- [30] M. Puselj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79
- [31] R. C. O'handley, Modern magnetic materials: principles and applications. Wiley, 2000.
- [32] T. Kanomata, Y. Chieda, K. Endo, and H. Okada, Magnetic properties of the half-metallic Heusler alloys Co_2VAI and Co_2VGa under pressure Magnetic properties of the half-metallic Heusler alloys Co_2VAI and Co_2VGa under pressure, University, Tagajo 985-8537, Japan.
- [33] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [34] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.
- [35] <http://www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/MaterialResearch/Scientific/LmtART>
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77 (1996) 3865.
- [37] Akriche Ahmed, Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type X MnY(X=Co, Ni .Y=Sn, Al, Ge) par la méthode FP-LMTO, Thèse de doctorat en sciences, Université des sciences et technologie – Mohamed Boudiaf. Oran. 2016.
- [38] Dibya Prakash Rai, Seyed Javad Hashemifar, Morteza Jamal, Madhav Prasad Ghimire, study of Co_2MnAl heusler alloy as half metallic ferromagnet, Indian J. phys.₈₄(6), 717-721 (2010).
- [39] Mouffok Youcef, Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique, Thèse de doctorat LMD, Université de Ahmed Ben Bella, Oran 1, 2019.
- [40] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}$

Ca_xSe et $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Te}$, Thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2010.

[41] Mohamed Walid Mohamedi, Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages heusler quaternaires CoMnCrZ ($Z = \text{Al}, \text{As}, \text{Si}, \text{Ge}$), these de doctorat, Université Djillali Liabes. Sidi Bel Abbes. 2018.

[42] J M D Coey and M Venkatesan J. Appl. Phys. 91 8345 (2002).

[43] Hamri Bouabdallah, investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti_2VZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), these de doctorat de 3^{ème} cycle, Université Djillali Liabes. Sidi Bel Abbes.

[44] L. Pauling, Phys. Rev. 54, (1938) 899.

[45] A. Candan , G. Uğur , Z. Charifi , H. Baaziz , M.R. Ellialtıođlu , J. Alloys Compd. 560 (2013) 215.

[46] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D 40 (2007) 1507.

[47] N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, A.V. Korolev, L.A. Stashkova, S.M. Emel'yanova et H.W. Weber, Specific Features of the Properties of Half-Metallic Ferromagnetic Heusler Alloys Fe_2MnAl , Fe_2MnSi , and Co_2MnAl , Vol. 57 No.4 2015.

[48] Dibya Prakash Rai, Javad Hashemifar, Morteza Jamal, Lalmanpuia, M P Ghimire, Sandeep, D T Khathing, P K Patra, B Indrajit Sharma, Rosangliana et R K Thapa, Study of Co_2MnAl Heusler alloy as half metallic ferromagnet, Indian J. Phys. 84 (6), 717-721 (2010).

[49] Tomas Ryba, Zuzana Vargova, Jozef Kovac, Pavol Diko, Viktor Kavecanský, Samuel Piovarci, Carlos Garcia, et Rastislav Varga, Structural and Magnetic Characterization of Half-Metallic Co_2MnAl Heusler Alloy, VOL. 51, NO. 1, JANUARY 2015.